

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 25 May 2000 (25.05.00)	
International application No.: PCT/EP99/08780	Applicant's or agent's file reference: -19043P WO
International filing date: 15 November 1999 (15.11.99)	Priority date: 16 November 1998 (16.11.98)
Applicant: CHANDRA, Amita et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

06 April 2000 (06.04.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 13 MAR 2001

WIPO

PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 19043P WO	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08780	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/11/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 16/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C04B38/04		
Anmelder MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG ... et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  06/04/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  08.03.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Rauscher, M  Tel. Nr. +49 89 2399 8566 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-8                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-9                      mit Telefax vom                      20/02/2001

**Zeichnungen, Blätter:**

1/2,2/2                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08780

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
siehe Beiblatt

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**ZU ABSCHNITT V:**

1. Das folgende Dokument wurde in Betracht gezogen:

D1: US-A-3 681 136 (LEONARD JOHN E ET AL) 1. August 1972 (1972-08-01)

Aus D1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf metallische Substrate bekannt, wobei als Überzug ein eutektisches Gemisch aus AgCl und KCl auf das Substrat aufgeschmolzen wird und anschließend, unter Bildung eines porösen Körpers die KCl-Komponente herausgelöst wird.

Dieses Verfahren dient beispielsweise zur Herstellung von Elektroden (vgl. insbesondere, Spalte 3, Zeilen 19-74; Spalte 5, Zeile 69ff; Spalte 7, Zeile 25-Spalte 8, Zeile 9).

2. In D1 findet sich kein Hinweis darauf, daß das poröse Überzugsmaterial als Bestandteil einer elektrochemischen Zelle die Funktion eines Festelektrolyten übernehmen könnte, sowie in der Separationstechnik oder in der Katalyse verwendbar ist.  
Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1,4 und 9 ist daher neu.
3. Nachdem der vorliegende Stand der Technik weder das hier zugrunde liegende technische Problem anspricht, geschweige denn eine Problemlösung aufzeigt, erfüllt der vorliegende Gegenstand auch das Kriterium der erfinderischen Tätigkeit.

**ZU ABSCHNITT VIII:**

Der relevante Stand der Technik wäre in der Beschreibung zu würdigen.  
Die Beschreibung wäre an die abgeänderten Ansprüche anzupassen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- 1 -

PCT-EP99/08780  
Max-Planck-Gesellschaft  
zur Förderung der Wissen-  
schaften e.V.

19043P WO/MDwr

### Neue Ansprüche

1. Elektrochemische Zelle, die als Elektrolyten einen porösen ionenleitfähigen Festkörper enthält, welcher durch ein Verfahren, umfassend die Schritte:
  - (i) Herstellen eines fluiden Gemisches, umfassend eine erste Phase, welche eine oder mehrere anorganische ionische Komponenten enthält, und mindestens eine zweite Phase, wobei die erste Phase und die zweite Phase im festen Zustand im Wesentlichen nicht mischbar sind,
  - (ii) Abkühlen des fluiden Gemisches auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunkts, um ein festes Phasengemisch mit mindestens einer ersten kristallinen Phase und einer zweiten Phase zu bilden, und
  - (iii) Entfernen der zweiten Phase, erhältlich ist.
2. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren des Festkörpers mit einem Fluid gefüllt sind.
3. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluid ein Flüssigelektrolyt ist.

**THIS PAGE BLANK (USE FOR)**

- 2 -

4. Verwendung eines porösen ionenleitfähigen Festkörpers, welcher durch ein Verfahren, umfassend die Schritte:
- (i) Herstellen eines fluiden Gemisches, umfassend eine erste Phase, welche eine oder mehrere anorganische ionische Komponenten enthält, und mindestens eine zweite Phase, wobei die erste Phase und die zweite Phase im festen Zustand im Wesentlichen nicht mischbar sind,
  - (ii) Abkühlen des fluiden Gemisches auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunkts, um ein festes Phasengemisch mit mindestens einer ersten kristallinen Phase und einer zweiten Phase zu bilden, und
  - (iii) Entfernen der zweiten Phase, erhältlich ist, als Elektrolyt.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der poröse ionenleitfähige Festkörper als Festelektrolyt eingesetzt wird.
6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren des ionenleitfähigen Festkörpers mit einem Flüssigelektrolyten gefüllt sind.
7. Verwendung einer elektrochemischen Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Sensor.
8. Verwendung nach Anspruch 7 zur Bestimmung von Gasen.
9. Verwendung eines porösen ionenleitfähigen Festkörpers, welcher durch ein Verfahren, umfassend die Schritte:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- 3 -

- (i) Herstellen eines fluiden Gemisches, umfassend eine erste Phase, welche eine oder mehrere anorganische ionische Komponenten enthält, und mindestens eine zweite Phase, wobei die erste Phase und die zweite Phase im festen Zustand im wesentlichen nicht mischbar sind,
- (ii) Abkühlen des fluiden Gemisches auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunkts, um ein festes Phasengemisch mit mindestens einer ersten kristallinen Phase und einer zweiten Phase zu bilden, und
- (iii) Entfernen der zweiten Phase, erhältlich ist, in der Separationstechnik oder in der Katalyse.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>19043P WO</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/ 08780</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/11/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>16/11/1998</b>
Anmelder <b>MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT z. FÖRDERUNG DER... et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**KRISTALLINE PORÖSE FESTKÖRPER, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG**

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒

keine der Abb.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08780

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C04B38/04 G01N27/407

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C04B G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 681 136 A (LEONARD JOHN E ET AL) 1. August 1972 (1972-08-01) Spalte 2, Zeile 23 - Spalte 4, Zeile 26 Spalte 5, Zeile 51 - Spalte 6, Zeile 53 Spalte 7, Zeile 25 - Spalte 8, Zeile 31; Abbildungen 2,3; Tabellen 1,2 ---	1-14
A	EP 0 499 639 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND) 26. August 1992 (1992-08-26) Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 11; Anspruch 9 Spalte 8, Zeile 5 - Spalte 10, Zeile 30 ---	1,10-12
A	US 5 017 518 A (HIRAYAMA YASUHIKO ET AL) 21. Mai 1991 (1991-05-21) Spalte 2, Zeile 55 - Spalte 3, Zeile 36 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. März 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rauscher, M

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3681136	A	01-08-1972	KEINE		
EP 0499639	A	26-08-1992	JP 2271911	A	06-11-1990
			WO 9204496	A	19-03-1992
US 5017518	A	21-05-1991	JP 1072978	A	17-03-1989
			JP 2572606	B	16-01-1997
			DE 3831260	A	23-03-1989
			GB 2209746	A, B	24-05-1989

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 19043P WO	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/08780	International filing date (day/month/year) 15 November 1999 (15.11.99)	Priority date (day/month/year) 16 November 1998 (16.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C04B 38/04, G01N 27/407		
Applicant MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 06 April 2000 (06.04.00)	Date of completion of this report 08 March 2001 (08.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/08780

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages \_\_\_\_\_ 1-8 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_ 1-9 \_\_\_\_\_, filed with the letter of 20 February 2001 (20.02.2001)
- ☒ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_ 1/2,2/2 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/08780

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

1. The following document has been taken into consideration:

D1: US-A-3 681 136 (LEONARD JOHN E. ET AL.) 1 August 1972 (1972-08-01).

D1 discloses a process for producing coatings on metal substrates in which a eutectic mixture consisting of AgCl and KCl is melted onto the substrate as a coating and the KCl constituents subsequently leached whilst forming a porous structure.

This process can be used, for example, to produce electrodes; see in particular column 3, lines 19-74; column 5, lines 69ff.; column 7, line 25 to column 8, line 9.

2. D1 does not suggest that the porous coating material as a constituent of an electrochemical cell could take over the function of a solid electrolyte and be used ~~both~~ in separation technology <sup>Can</sup> and in catalysis. <sup>or</sup> The subject matter of independent Claims 1, 4 and 9 is therefore novel.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/08780

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

1. The following document has been taken into consideration:

D1: US-A-3 681 136 (LEONARD JOHN E. ET AL.) 1 August 1972 (1972-08-01).

D1 discloses a process for producing coatings on metal substrates in which a eutectic mixture consisting of AgCl and KCl is melted onto the substrate as a coating and the KCl constituents subsequently leached whilst forming a porous structure.

This process can be used, for example, to produce electrodes; see in particular column 3, lines 19-74; column 5, lines 69ff.; column 7, line 25 to column 8, line 9.

2. D1 does not suggest that the porous coating material as a constituent of an electrochemical cell could take over the function of a solid electrolyte and can be used in separation technology or in catalysis.

The subject matter of independent Claims 1, 4 and 9 is therefore novel.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3. In view of the fact that the relevant prior art does not indicate the technical problem addressed by the invention, not to mention suggest a solution to the problem, the present subject matter also satisfies the criterion of inventive step.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/08780

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The relevant prior art should be acknowledged in the description.

The description should be brought into line with the amended claims.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C04B 38/04, G01N 27/407</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/29354</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 25. Mai 2000 (25.05.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/08780 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. November 1999 (15.11.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 52 783.7 ✓ 16. November 1998 (16.11.98) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V. [DE/DE]; Hofgartenstrasse 8, D-80539 München (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> CHANDRA, Amita [IN/IN]; Panjab University, Dept. of Physics, Chandigarh 160 014 (IN). MAIER, Joachim [DE/DE]; Im Kazenloch 102, D-75446 Wiernsheim (DE). SPANGENBERG, Annett [DE/DE]; Fuggerstrasse 2, D-70563 Stuttgart (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D-81679 München (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> CRYSTALLINE POROUS SOLIDS, PRODUCTION AND USE THEREOF  <b>(54) Bezeichnung:</b> KRISTALLINE PORÖSE FESTKÖRPER, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a crystalline, porous solid and to a method for the production thereof. Said porous solids are, for example, suitable for use in sensors and as containers for liquid electrolytes.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft einen porösen kristallinen Festkörper sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Solche poröse Festkörper sind beispielsweise geeignet zur Verwendung in Sensoren und als Container für Flüssigelektrolyte.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## KRISTALLINE PORÖSE FESTKÖRPER, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

**Beschreibung**

5

Die Erfindung betrifft kristalline poröse Festkörper, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

10

Porösen Festkörpern ist in den vergangenen Jahren ein steigendes Interesse entgegengebracht worden. Sie vereinen die Eigenschaften eines massiven Festkörpers, wie mechanische Festigkeit, mit bestimmten anwendungsspezifischen Vorzügen, wie beispielsweise einem geringeren Gewicht, einer hohen Oberfläche, gegebenenfalls einer Durchlässigkeit für kleinere Moleküle bzw. Ausschluß größerer Moleküle etc. Wichtige Anwendungsgebiete für die porösen Materialien sind daher die Separationstechnik oder auch Katalyse.

15

20

Bisher bekannte poröse Festkörper bestehen aus keramischen Materialien mit geringer Leitfähigkeit und werden durch Precursormethoden oder Zersetzungsmethoden hergestellt. Sie sind daher als Leitermaterialien, z.B. in der Sensortechnik, nicht oder nur bedingt geeignet.

25

30

Ein solches Verfahren zur Herstellung von porösen Festkörpern mit geringer Leitfähigkeit wird beispielsweise in DE 41 02 430 A1 beschrieben. Gemäß DE 41 02 430 A1 wird ein feinporiger Festkörper mit einem hohen Porenvolumen hergestellt, indem eine grobdisperse sedimentationsfähige Mischung aus einer flüssigen Phase und festen Teilchen zur Sedimentation gebracht und das Sediment in Gegenwart der flüssigen Phase durch chemische Reaktion zwischen den Sedimentpartikeln zu einem porösen Körper verfestigt wird.

- 2 -

DE 37 31 649 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von offenporigen Sinterkörpern, wobei ein sinterfähiges Glaspulver und ein anorganisches lösliches Salz definierter Körnung, dessen Schmelzpunkt über der Schmelztemperatur des sinterfähigen Pulvers liegt, gesintert werden, und das indem  
5 Sinterkörper enthaltene lösliche Salz nach dem Abkühlen herausgelöst wird. Das gemäß DE 37 31 649 A1 verwendete Glaspulver zeichnet sich insbesondere durch eine hohe Sinterfähigkeit aus. Auch bei diesem Verfahren werden aus Glaskeramik bestehende offenporige Sinterkörper mit geringer Leitfähigkeit erhalten.

10 Es besteht somit ein Bedarf nach porösen Materialien mit einer Leitfähigkeit, die höher als die der bekannten porösen Keramiken ist.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur  
15 Herstellung eines porösen Festkörpers, gekennzeichnet durch die Schritte:

- (i) Herstellen eines fluiden Gemisches, umfassend eine erste Phase, welche eine oder mehrere anorganische ionische Komponenten enthält, und mindestens eine zweite Phase, wobei die erste Phase und die zweite Phase im festen Zustand im wesentlichen nicht  
20 mischbar sind,
- (ii) Abkühlen des fluiden Gemisches auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunkts, um ein festes Phasengemisch mit mindestens einer kristallinen ersten Phase und einer zweiten Phase zu bilden, und
- (iii) Entfernen der zweiten Phase.

25 Die Vorteile des hier beschriebenen Verfahrens bestehen in der Einfachheit der Herstellung von porösen leitfähigen Festkörpern, bei dem eine vorzugsweise eutektische Mischung von mindestens zwei festen Phasen, mindestens einer löslichen und einer unlöslichen Phase erzeugt wird. Die  
30 Morphologie der Phasen kann durch einfache Variation der Herstellungsbedingungen bzw. der Abschreckgeschwindigkeit beeinflusst werden. Durch das Entfernen der löslichen Phase wird ein offenes Porennetzwerk gebildet.

- 3 -

Auf diese Weise sind poröse leitfähige, insbesondere ionenleitende Elektrokeramiken, die aufgrund der Mikrostruktur des Eutektikums eine hohe mechanische Stabilität besitzen, zugänglich. Die Bedeutung des Verfahrens liegt unter anderem darin, daß - wie in den Beispielen gezeigt - die erhaltenen hochporösen Materialien eine hohe Kontaktfläche bieten und somit von Bedeutung für die Verwendung in der Sensorik, beispielsweise in der Gassensorik, sind. Ebenso können die erfindungsgemäßen Festkörper auch als Behältnisse für einen Flüssigelektrolyten dienen. Aufgrund von Grenzflächenwechselwirkungen kann der Festkörper auf einfache Weise mit Elektrolytflüssigkeit gefüllt und deren anschließendes Auslaufen (Phasenseparation) verhindert werden.

Der durch das Verfahren resultierende poröse Festkörper besitzt eine im wesentlichen offenporige Struktur und aufgrund seines kristallinen Aufbaus eine hohe Leitfähigkeit, insbesondere eine ionische Leitfähigkeit. Die mittlere Porengröße ist durch die Struktur der herausgelösten Phase bedingt und kann daher über einen weiten Bereich variieren. So können die Poren beispielsweise eine Größenordnung von etwa 20 nm bis 5  $\mu\text{m}$  in jeder Raumrichtung aufweisen. Auch anisotrope Porenstrukturen sind erhältlich, z.B. lamellare Porenstrukturen, die Porengrößen von 2 bis 3,5  $\mu\text{m}$  x 500 nm bis 1,5  $\mu\text{m}$  x 20 nm bis 200 nm aufweisen können. Das Ausmaß der Porosität (Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen) hängt von den jeweiligen Anteilen der ersten und zweiten Phasen im Fluidgemisch ab und kann von etwa 10 bis 70%, vorzugsweise von 20 bis 50% reichen.

Das in Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Fluidgemisch enthält mindestens zwei Phasen, die im Fluidzustand, aber nicht im festen Zustand mischbar sind. Unter einem "Fluidzustand" werden eine Schmelze, oder auch beispielsweise ein Plasma verstanden. Die erste Phase enthält eine oder mehrere anorganische ionische Komponenten, insbesondere ionische Verbindungen wie etwa Salze. Bevorzugte Beispiele

- 4 -

solcher Verbindungen sind wasserunlösliche Salze, z.B. Silberhalogenide, insbesondere AgCl.

Die zweite Phase umfaßt eine Substanz, die mit der ersten Phase im festen Zustand nicht mischbar ist und vorzugsweise im fluiden Zustand im wesentlichen mischbar ist. Vorzugsweise wird als zweite Phase eine wasserlösliche Salzverbindung verwendet, die mit der ersten Phase eine eutektische Mischung ausbilden kann. Wenn die erste Phase ein Silberhalogenid, z.B. AgCl ist, kann als zweite Phase ein Erdalkali- oder Alkalimetallhalogenid, z.B. KCl, RbCl oder/und CsCl verwendet werden. Besonders bevorzugt ist eine eutektische Mischung mit etwa 70 Mol-% AgCl und 30 Mol-% KCl.

Gemäß Schritt (ii) wird das fluide Gemisch auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunkts abgekühlt. Dabei entsteht ein Festkörper, der ein Phasengemisch mit mindestens einer ersten kristallinen Phase und einer zweiten, selektiv entfernbaren Phase enthält. Gegebenenfalls können noch weitere Phasen vorhanden sein, wobei diese Phasen selektiv entfernbare lösliche Phasen oder/und im resultierenden porösen Festkörper verbleibende unlösliche Phasen sein können.

Durch die Abkühlgeschwindigkeit kann die Morphologie des resultierenden Festkörpers variiert werden. Gemäß einer Ausführungsform erfolgt das Abkühlen unter nicht-entmischenden Bedingungen (Abschrecken), wobei die Abkühlgeschwindigkeit ausreichend hoch ist, um ein Kristallwachstum und somit die Ausbildung größerer Kristalle zu verhindern. In diesem Fall liegt die Abkühlgeschwindigkeit vorzugsweise im Bereich von 10 bis 50°C/min und darüber. In anderen Fällen kann auch ein langsames Abkühlen erfolgen, um Kristallwachstum in einem gewünschten Ausmaß zu ermöglichen. So entsteht durch langsame Abkühlung eines nichteutektischen fluiden Gemisches zunächst eine fluide eutektische Zusammensetzung mit darin dispergierten Partikeln der ersten oder zweiten Phase, die dann bei

Unterschreiten der eutektischen Temperatur erstarrt. Auf diese Weise kann ein poröser Festkörper hergestellt werden, der zwei oder mehrere hinsichtlich Größe oder/und Morphologie unterschiedliche Porenspezies aufweist.

5 Vorzugsweise weist das fluide Gemisch eine im wesentlichen eutektische Phasenzusammensetzung auf. Bei Abkühlen eines derartigen Gemisches können poröse Festkörper mit lamellarer Morphologie erhalten werden. Die Zusammensetzung des Gemisches liegt vorzugsweise im Bereich von  $\pm 10$  Mol%, insbesondere  $\pm 2,5$  Mol% eines eutektischen Gemisches.

10

Die Entfernung der zweiten Phase aus dem Festkörper kann beispielsweise durch Lösungsmittlextraktion erfolgen, wenn die erste Phase in einem gegebenen Lösungsmittel unlöslich ist und die zweite Phase darin löslich ist. Vorzugsweise wird eine in wässrigen Medien (Wasser, wässrige Säuren oder Basen) lösliche zweite Substanz verwendet. Gegebenenfalls können jedoch auch organische Lösungsmittel zur Extraktion eingesetzt werden.

15

20

Alternativ zu einer Lösungsmittlextraktion kann die zweite Phase auch durch andere Methoden (chemische Reaktionen oder/und Erwärmen) entfernt werden.

Weiterhin betrifft die Erfindung einen porösen ionenleitfähigen Festkörper, der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist.

25

Der poröse Festkörper kann unmittelbar zur weiteren Verwendung eingesetzt werden. Alternativ kann er jedoch auch zu kleineren Partikeln vermahlen und z.B. durch Pressen in eine andere Form überführt werden. Wenn der Festkörper aus einem ionenleitfähigen Material besteht, kann er in einer elektrochemischen Zelle als Elektrolyt, beispielsweise als Festelektrolyt oder als Träger für einen Flüssigelektrolyten eingesetzt werden. Die elektrochemische Zelle enthält üblicherweise mindestens zwei Elektroden (z.B. Meß- und Referenzelektrode) und den zwischen den Elektroden

30

- 6 -

angeordneten Elektrolyten. Die Zelle kann als Sensor, z.B. als amperometrischer oder konduktometrischer Sensor zur Bestimmung von physikalischen Parametern, z.B. Temperatur, oder chemischen Parametern, z.B. gasförmigen Substanzen wie etwa  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  eingesetzt werden.

5 Durch Verwendung der erfindungsgemäßen porösen Festkörper als Elektrolyte kann die Empfindlichkeit solcher Sensoren erheblich verbessert werden. Ein poröser AgCl-Festkörper ist insbesondere für die Bestimmung von  $\text{NH}_3$  geeignet.

10 Der poröse Festkörper ist auch für andere Anwendungen (Fluidträger, Separationstechniken, Katalyse) geeignet. Hierzu können die Poren des Festkörpers gegebenenfalls noch mit weiteren Substanzen, z.B. Metallen, Metalloxiden oder auch mit Biomolekülen, belegt werden.

15 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele weiter erläutert, in Verbindung mit den beigefügten Figuren, worin:

Figur 1a eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der lamellaren Struktur ist, welche durch Abkühlen eines fluiden Gemisches einer eutektischen Zusammensetzung von AgCl und KCl (30 Mol% KCl, 70 Mol% AgCl) erhalten wurde,

20

Figur 1b eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des nach Herauslösen der KCl-Phase erhaltenen porösen AgCl-Festkörpers ist,

25

Figur 2a ein Diagramm ist, das die reversible Änderung der Leitfähigkeit in einem porösen AgCl-Festkörper bei Wechsel von einer Ar- zu einer  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre und zurück zeigt, und

30

Figur 2b die Änderung der Leitfähigkeit in einem porösen AgCl-Festkörper in Abwesenheit und Anwesenheit eines Flüssigelektrolyten



- 7 -

(0,5 M bzw. 1 M  $\text{AgNO}_3$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt.

## Beispiele

5

### 1. Herstellung eines porösen AgCl-Festkörpers

AgCl (70 Mol%) und KCl (30 Mol%) werden in einem vorgeheizten Ofen auf 350 °C erhitzt. Die homogene Schmelze wird durch Herausnehmen aus dem Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird das KCl durch Eintauchen in destilliertes Wasser herausgelöst und der resultierende Festkörper 24 h an Luft getrocknet. Es wird ein poröser, mechanisch stabiler Festkörper erhalten. Die Porosität entspricht dem KCl-Gehalt.

Die Struktur des Festkörpers vor und nach der KCl-Extraktion ist in den Figuren 1a und 1b gezeigt.

### 2. Bestimmung von $\text{NH}_3$

Der poröse AgCl-Festkörper gemäß Beispiel 1 wird zu einem Pulver vermahlen, das anschließend durch uniaxiales Pressen mit einem Druck von etwa 30 kN/cm<sup>2</sup> zu Pellets mit einem Durchmesser von etwa 1 cm gepreßt wird.

Ein Pellet wird zwischen zwei Elektroden angeordnet, um einen  $\text{NH}_3$ -Sensor herzustellen. Für die Elektroden wird Silberpaste verwendet.

Figur 2a zeigt die Änderung der Leitfähigkeit der porösen AgCl-Probe in Gegenwart von  $\text{NH}_3$  bzw. Inertgas (Argon). Es wird eine reproduzierbare und reversible rasch auftretende Leitfähigkeitsänderung proportional zur  $\text{NH}_3$ -Konzentration gemessen.

### 3. Flüssigelektrolyt-Träger

Ein gemäß Beispiel 1 hergestellter poröser AgCl-Festkörper wird mit Flüssigelektrolyt ( $\text{AgNO}_3$ ) gefüllt. Aufgrund der Kapillarkräfte wird der Flüssigelektrolyt leicht von dem porösen Festkörper aufgenommen und darin gehalten. Figur 2b zeigt die Änderung der Leitfähigkeit eines porösen AgCl-Festkörpers in Gegenwart und Abwesenheit von  $\text{AgNO}_3$  (0,5 M und 1 M) in Abhängigkeit von der Temperatur. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, ist der poröse AgCl-Festkörper als Träger für Flüssigelektrolyten hervorragend geeignet.

### Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Festkörpers,  
gekennzeichnet durch die Schritte:
  - (i) Herstellen eines fluiden Gemisches, umfassend eine erste Phase, welche eine oder mehrere anorganische ionische Komponenten enthält, und mindestens eine zweite Phase, wobei die erste Phase und die zweite Phase im festen Zustand im wesentlichen nicht mischbar sind,
  - (ii) Abkühlen des fluiden Gemisches auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunkts, um ein festes Phasengemisch mit mindestens einer ersten kristallinen Phase und einer zweiten Phase zu bilden, und
  - (iii) Entfernen der zweiten Phase.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß man das Abkühlen unter nicht-entmischenden Bedingungen durchführt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß das fluide Gemisch eine im wesentlichen eutektische Zusammensetzung aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß man in Schritt (iii) die zweite Phase mittels Lösungsmittel-extraktion entfernt.

- 10 -

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die zweite Phase eine in wässrigen Medien lösliche Substanz ist.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die erste Phase ein wasserunlösliches Salz ist.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die zweite Phase ein wasserlösliches Salz ist, das mit der ersten  
Phase eine eutektische Mischung bilden kann.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die erste Phase AgCl umfaßt und die zweite Phase ein Alkalime-  
tallhalogenid umfaßt.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß das Gemisch aus 70 Mol-% AgCl und 30 Mol-% KCl gebildet  
wird.
- 25 10. Poröser ionenleitfähiger Festkörper, erhältlich durch ein Verfahren  
nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Elektrochemische Zelle, die als Elektrolyten einen porösen Festkörper  
nach Anspruch 10 enthält.
- 30 12. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 11,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Poren des Festkörpers mit einem Fluid gefüllt sind.

- 11 -

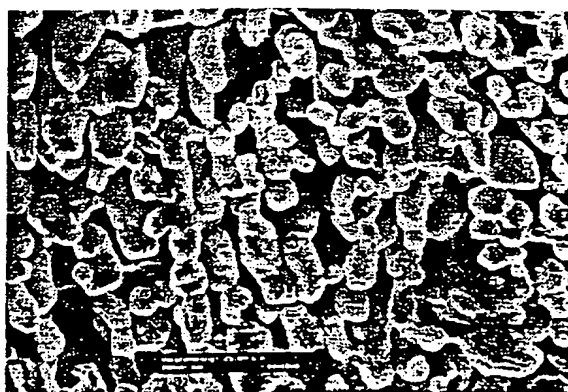
13. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 12,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß das Fluid ein Flüssigelektrolyt ist.
- 5 14. Verwendung eines Festkörpers oder einer elektrochemischen Zelle  
nach einem der Ansprüche 11 bis 13 als Sensor.
15. Verwendung nach Anspruch 14 zur Bestimmung von Gasen.
- 10 16. Verwendung eines Festkörpers nach Anspruch 10 in der Separations-  
technik oder in der Katalyse.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Abbildung 1a



Abbildung 1b



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Abbildung 2a

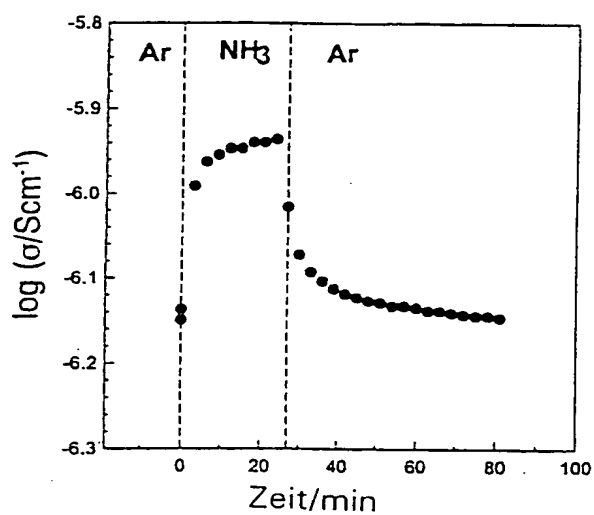
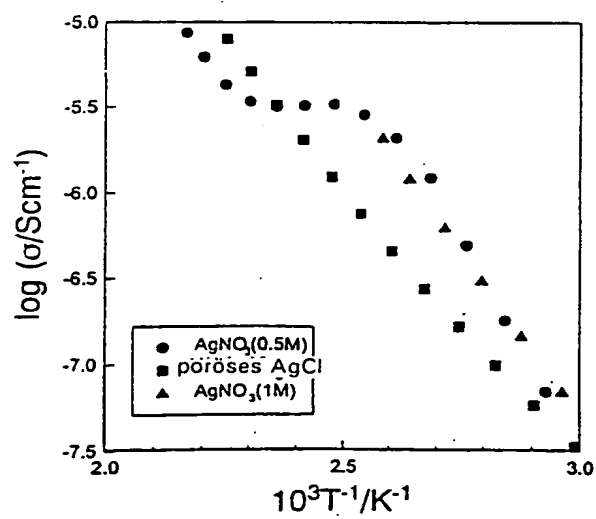


Abbildung 2b



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**